

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/076668 A1

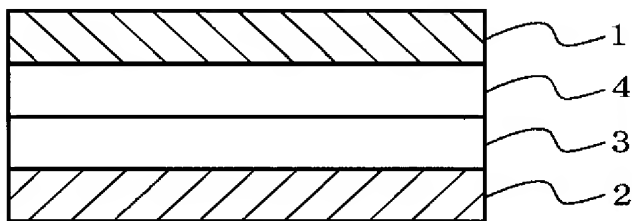
- (51) 国際特許分類: H05B 33/14, 33/22 (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001584
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 3 日 (03.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-030291 2004 年 2 月 6 日 (06.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 岩隈 俊裕 (IWAKUMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 山道 桂子 (YAMAMICHI, Keiko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(4) satisfies the following relation:  $0.2 \text{ eV} < \Delta A_f \leq 0.65 \text{ eV}$ .

(57) Abstract: An organic electroluminescent device having a multilayer structure wherein a light-emitting layer (3) containing an organic metal complex, which has at least a heavy metal as a central metal, and an electron-transporting layer (4) are arranged between a negative electrode (1) and a positive electrode (2) is characterized in that the difference ( $\Delta A_f$ ) between the electron affinity of an organic material as the main component of the light-emitting layer (3) and that of a material as the main component of the electron-transporting layer

(57) 要約: 陰極 (1) と陽極 (2) の間に少なくとも重金属を中心金属とする有機金属錯体を含む発光層 (3) と電子輸送層 (4) とが積層された構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層 (3) を形成する主たる有機材料の電子親和力と電子輸送層 (4) を形成する主たる材料の電子親和力との差 ( $\Delta A_f$ ) が  $0.2 \text{ eV} < \Delta A_f \leq 0.65 \text{ eV}$  の関係式を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

WO 2005/076668 A1

## 明 細 書

### 有機エレクトロルミネッセンス素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、更に詳しくは、電流効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」と略記する)に関する。

### 背景技術

[0002] 有機物質を使用した有機EL素子は、固体発光体型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの研究開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。両電極間に電界を印加すると、陰極側から電子が、陽極側から正孔がそれぞれ注入され、この電子が発光層において正孔と再結合することにより励起状態が生成され、この励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象が発光である。

[0003] 従来の有機EL素子の構成としては、様々なものが知られているが、低い印加電圧で高輝度の発光が得られるものとして、例えば、特開昭63-295695号公報には、ITO(インジウムチンオキシド)/正孔輸送層/発光層/陰極の素子構成の有機EL素子において、正孔輸送層の材料として、芳香族第三級アミンを用いることが開示されており、この素子構成により、20V以下の印加電圧で数百 $\text{cd}/\text{m}^2$ の高輝度発光が可能となった。

[0004] さらに、燐光性発光ドーパントであるイリジウム錯体を、発光層におけるドーパントとして用いることにより、輝度数百 $\text{cd}/\text{m}^2$ 以下では、約40ルーメン/W以上の発光効率が得られることが報告されている(T. Tsutsui, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38(1999), pp. L1502-L1504)。

[0005] しかし、このような燐光型有機EL素子の多くは、EL発光色が緑色であるため多色化すること、さらには、素子の更なる高電流効率化が課題とされている。

### 発明の開示

[0006] 本発明者らは、上記課題に着目し、さらに電流効率が高く、青色領域の発光を生じる有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、電子輸送層を構成する材料と

発光層を構成する電子輸送性ホスト材料とのエネルギー差を、あるレベル以下に規定することにより、発光層への電子注入効率が改善され、キャリアバランスが改善されることで、電流効率の高い有機EL素子が得られることを見出した。つまり、下記式(1)に示すエネルギー特性を満足する素子構成を採用することにより、上記目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

[0007] すなわち、本発明は、

(1)陰極と陽極との間に、少なくとも重金属を中心金属とする有機金属錯体を含有する発光層と、電子輸送層とが積層された構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

該発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力と電子輸送層を形成する主たる材料の電子親和力との差( $\Delta Af$ )が

$$0.2\text{eV} < \Delta Af \leq 0.65\text{eV}$$

の関係式を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子；

[0008] (2)前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T$ (Dopant))より長波長成分のエレクトロルミネッセンス発光を放射することを特徴とする上記(1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[0009] (3)前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T$ (Dopant))相当波長より長波長成分のエレクトロルミネッセンス発光が、素子からのエレクトロルミネッセンス発光の主成分であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[0010] (4)前記発光層を形成する主たる有機材料が電子輸送能を有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[0011] (5)前記発光層を形成する主たる有機材料の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T$ (Host))が、2.52eV以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[0012] (6)前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T$ (Dopant))が、電子輸送層を形成する主たる材料の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T$ (ETL))以上であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の有機

エレクトロルミネッセンス素子;及び

[0013] (7)前記発光層を形成する主たる有機材料の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T(\text{Host})$ )が、重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T(\text{Dopant})$ )以上であることを特徴とする上記(1)〜(6)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

[0014] 本発明によれば、高電流効率の燐光型有機EL素子、特に青色領域の発光を生じる有機EL素子を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態にかかる有機EL素子を示す断面図である。

[図2]実施例1の有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

[図3]実施例8の有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に少なくとも重金属を中心金属とする有機金属錯体を含む発光層と、電子輸送層とが積層された構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力と電子輸送層を形成する主たる材料の電子親和力との差( $\Delta Af$ )が

$$0.2\text{eV} < \Delta Af \leq 0.65\text{eV}$$

の関係式を満たすことを特徴とする。

[0017] 本発明の有機EL素子は、図1に示すように、一对の電極(陰極1、陽極2)間に、少なくとも発光層3及び電子輸送層4を含む複数層が形成された積層構造を有しており、発光層3を構成する有機媒体内には、重金属を中心金属とする有機金属錯体(以下、重金属有機錯体と略称する)が含まれており、かつ発光層3と電子輸送層4とが積層された構造を有している。

[0018] そして、本発明の有機EL素子は、下記式(1)に示す条件を満たすことにより、高電流効率化を達成することができる。

$$0.2\text{eV} < \Delta Af \leq 0.65\text{eV} \cdots \text{式(1)}$$

[0019] 上記式(1)中、 $\Delta Af$ は、発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力( $Af$ (発

光層))と電子輸送層を形成する主たる材料の電子親和力( $A_f$ (電子輸送層))との差、すなわち、

$$\Delta A_f = A_f(\text{電子輸送層}) - A_f(\text{発光層})$$

である。

[0020] ここで、各材料の電子親和力 $A_f$ (eV)は、材料のイオン化ポテンシャル $I_p$ (eV)と光学エネルギーギャップ $E_g$ (eV)との差から求められる。

$$A_f = I_p - E_g$$

[0021]  $\Delta A_f \leq 0$ 、2eVでは、電子輸送層と発光層との間の電子障壁が小さく、これらの層の界面での電子の溜め込みが不十分なため、発光層内での電子の蓄積が不十分となり、発光層内での電子と正孔との再結合確率が低下し、ひいては発光効率、特に電流効率が向上しにくいと、好ましくない。

[0022]  $0.65\text{eV} < \Delta A_f$ では、電子輸送層を構成する有機材料の電子親和力 $A_f$ (電子輸送層)と発光層を形成する主たる材料の電子親和力 $A_f$ (発光層)との差が大きいため、発光層と電子輸送層界面での各層構成分子間での相互作用を生じ易くなり、該相互作用のために再結合励起エネルギーが消費されてしまい、再結合励起エネルギーが発光として取り出される割合が少なくなり、ひいては、電流効率が向上しにくいと、好ましくない。

[0023] 本発明の有機EL素子においては、重金属錯体(りん光性ドーパント)の三重項エネルギーギャップ相当の発光が主なエレクトロルミネッセンス発光(以下、EL発光という)であることが好ましい。

[0024] また、発光性、非発光性を問わず、発光層内に存在するドーパントのうちの少なくとも1種のドーパントの電子親和力の値( $A_f(\text{Dopant})$ )は、発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力の値( $A_f(\text{発光層})$ )と、発光層と隣接する電子輸送層の電子親和力の値( $A_f(\text{電子輸送層})$ )の間にあることが好ましい。

[0025] 本発明の有機EL素子においては、発光層を形成する主たる有機材料(以下、発光層の主材料と略称する)が電子輸送能を有していることが好ましい。発光層の主材料が電子輸送能を有することにより、上述した発光層と電子輸送層との界面での電荷、特に電子の蓄積を回避し、発光層中の発光領域を界面付近から離すことができ、電

子と正孔との再結合励起エネルギーを効率よくドーパントの発光へと変換することができる。

[0026] さらに、再結合励起エネルギーが効率よくドーパントの発光へと変換されるためには、発光層の主材料の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T(\text{Host})$ )が2.52eV以上、好ましくは2.75eV以上、さらに好ましくは、2.8eV以上であることが好ましい。ドーパントである重金属有機錯体の三重項からの発光を生じさせるためには、重金属有機錯体の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T(\text{Dopant})$ )よりも、発光層の主材料の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T(\text{Host})$ )の方が大きいことが好ましい。特に、重金属有機錯体からの三重項エネルギーを利用した青色領域のEL発光を得るためには、発光層の主材料の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T(\text{Host})$ )は、2.8eV以上であることが好ましい。

[0027] 一方、重金属有機錯体の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T(\text{Dopant})$ )は、電子輸送層を形成する材料の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T(\text{ETL})$ )以上であることが好ましい。このように構成することによって、発光層と電子輸送層との界面付近で生じた再結合励起エネルギーを、電子輸送層を形成する材料よりも発光層中の重金属有機錯体ドーパントの方へ高い確率で効率よく移動させることができるためである。

[0028] ここで、各材料のイオン化ポテンシャル $I_p$ は、材料にモノクロメーターで分光した重水素ランプの光(励起光)を照射し、それによって生じた光電子放出をエレクトロメーターで測定し、得られた光電子放出の照射光子エネルギー曲線から、外挿法により光電子放出の閾値を求める等の方法で側定することができる。例えば、市販の大気中紫外線光電子分析装置AC-1(理研計器株式会社製)により測定することができる。

[0029] 各材料の光学エネルギーギャップ $E_g$ は、材料に波長分解した光を照射し、その吸収スペクトルの最長波長からの換算によって決定することができる。

[0030] 本発明における各有機材料の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T$ )は、以下の方法により求める。本発明で用いる有機材料を、公知のりん光測定法(例えば、「光化学の世界」(日本化学会編・1993)50頁付近に記載の方法)により測定する。具体的には、本発明で用いる有機材料を溶媒に溶解(試料10  $\mu\text{mol/L}$  EPA(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2 容積比))し、りん光測定用試料とする。りん

光測定用試料を石英セルに入れ、77Kに冷却し、励起光を照射し、放射されるりん光を波長に対して測定する。りん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、該波長値をエネルギー換算した値を三重項エネルギーギャップ値( $Eg^T$ )とする。三重項エネルギーギャップ値( $Eg^T$ )は、例えば、市販の装置F-4500(日立社製)を用いて測定することができる。尚、本発明での該 $Eg^T$ の換算式は以下の通りである。

$$\text{換算式 } Eg^T(\text{eV}) = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}}$$

「 $\lambda_{\text{edge}}$ 」とは、縦軸にりん光強度、横軸に波長をとって、りん光スペクトルを表したときに、りん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値を意味する。単位: nm。

- [0031] 上記条件を満たす本発明の有機EL素子の素子構成としては、例えば、
- (1) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
  - (2) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
  - (3) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、基板上に、この順序で積層してもよいし、この逆の順序で積層してもよい。
- [0032] 本発明の有機EL素子を構成する材料化合物を具体的に挙げるならば、以下の通りである。但し、上記条件を満たす限り、目的とする電流効率の高い有機EL素子を得ることができるのであるから、本発明において用いる材料は下記に例示した化合物群に限定されるものではない。
- [0033] 本発明の有機EL素子において、発光層の主材料は特に限定されるものではなく、有機発光層の材料として公知の如何なる材料をも用いることができる。例えば、アミン誘導体、カルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系及びベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物又はジスチリルベンゼン系化合物等の薄膜形成性に優れた化合物を例示することができ、特に好ましい化合物としては、カルバゾール誘導体が挙げられる。
- [0034] 本発明の有機EL素子においては、発光層の主材料の三重項エネルギーギャップ

値( $E_g^T(\text{Host})$ )は、重金属有機錯体の三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T(\text{Dopant})$ )よりも大きいことが好ましい。このように構成することにより、発光層の主材料のエネルギーが効率よく重金属有機錯体へ移動し発光効率がより向上する。

[0035] 本発明の有機EL素子における電子輸送層を形成する材料は、特に限定されるものではなく、電子輸送層を形成するための材料として従来公知の化合物を用いることができる。例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(8-キノリノラート)ガリウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体又はチオピランジオキサイド誘導体等を例示することができる。

[0036] 本発明の有機EL素子において、電子輸送層は、単層でも複数層構成でもよい。電子輸送層は、正孔障壁特性(発光層に正孔を閉じ込める機能)、すなわち、発光層を構成する材料のイオン化ポテンシャル値より大きなイオン化ポテンシャル値を有する材料から構成される正孔障壁層を有していてもよい。

[0037] 正孔障壁特性を有する具体的な化合物としては、例えば、フェナントロリン誘導体等が挙げられる。

[0038] また、電子輸送層に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ化合物、アルカリ土類化合物、希土類化合物、有機化合物配位のアルカリ金属等を添加して、電子注入輸送性を強化すると、さらに高い発光効率を得ることができる。

[0039] 本発明の有機EL素子で用いる、発光層のドーパントである重金属有機錯体は特に限定されないが、室温で三重項励起状態からの発光を生じるドーパントとして機能するものが好ましい。

[0040] 本発明の有機EL素子は、重金属有機錯体の三重項エネルギーギャップ( $E_g^T(\text{Dopant})$ )より長波長成分のEL発光を放射することが好ましく、重金属有機錯体の三重項エネルギーギャップより長波長成分のEL発光が素子からのEL発光の主成分であることがより好ましい。

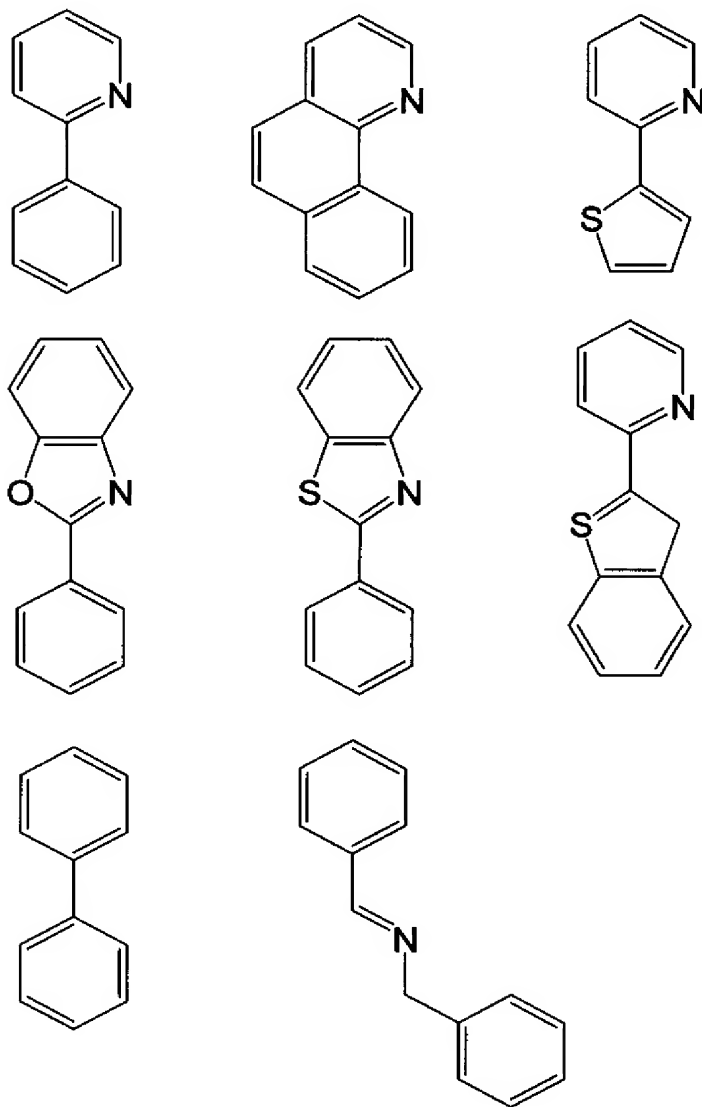
[0041] 本発明で用いる重金属有機錯体は特に限定されるものではないが、三重項エネルギーギャップが2.5eV以上3.5eV以下であることが好ましく、2.6eV以上であること



がより好ましい。これは、有機EL素子が緑から青系の光を発光するようにするためであり、本発明の効果がより顕著に現れる領域である。

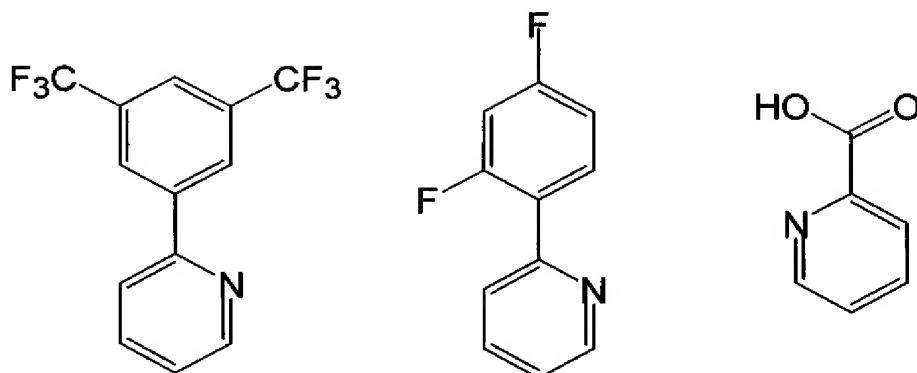
[0042] 重金属有機錯体を構成する重金属としては、例えば、Ir、Pt、Pd、Ru、Rh、Mo又はReが挙げられる。配位子としては、例えば、C、Nが金属に配位又は結合する配位子(CN配位子)が挙げられ、より具体的には、

[0043] [化1]



[0044] 及びこれらの置換誘導体が挙げられ、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ポリフェニル基又はナフチル基;F置換、CF<sub>3</sub>置換等が挙げられる。特に、青色発光を与える配位子としては、

[0045] [化2]



等が挙げられる。

[0046] 重金属有機錯体の発光層への添加濃度は、特に限定されるものではないが、電流効率や駆動電圧の調整の点から0.1〜20質量%の範囲が好ましく、1〜15質量%の範囲がより好ましい。

[0047] 本発明の有機EL素子には、電流効率をさらに向上させるために、必要に応じて、正孔注入層や正孔輸送層を設けてもよい。これらの層に用いる材料には、特に制限はなく、従来の有機EL用材料として公知の有機材料を用いることができる。

[0048] また、本発明の有機EL素子においては、電流効率をさらに向上させるために、正孔輸送層及び電子輸送層に無機材料を添加してもよい。また、正孔注入層や電子輸送層に電荷注入補助材料として、無機材料を用いてもよく、無機材料として、無機半導体材料を用いることがより好ましい。具体的な無機材料としては、例えば、In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiから選択される一種以上の元素を含有する無機材料又は、これらのカルコゲナイド及び窒化物等が挙げられる。

[0049] 本発明の有機EL素子は、基板により支持されていることが好ましい。基板の材料については、特に制限はなく、公知の有機EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック又は石英等を用いることができる。

[0050] 本発明の有機EL素子で用いられる陽極の材料としては、仕事関数が4eV以上と大きい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、例えば、Au等の金属；CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>及びZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。

- [0051] 陽極は、例えば蒸着法やスパッタリング法等の方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陽極より取り出す場合、陽極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 $\mu$ m、好ましくは10～200nmの範囲である。
- [0052] 本発明の有機EL素子で用いられる陰極の材料としては、仕事関数が4eV以下と小さい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、例えば、ナトリウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／銅混合物、Al／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム等が挙げられる。
- [0053] 陰極は、蒸着法やスパッタリング法等の方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陰極より取り出す場合、陰極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陰極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陰極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 $\mu$ m、好ましくは50～200nmの範囲である。
- [0054] なお、発光層からの発光を効率よく取り出すために、前記陽極及び陰極の少なくとも一方は透明又は半透明物質により形成することが好ましい。
- [0055] 本発明の有機EL素子を製造する方法については、特に制限はなく、従来の有機EL素子に使用される製造方法を用いればよい。
- [実施例]
- [0056] 以下、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極ライン付きガラス基板(ジオマティック社製)を、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄した。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして、膜厚100nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(以下、「TPD232膜」と略記する)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第一の正孔注入層(正孔輸

送層)として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、この膜上に、下記に構造式を示す化合物HTMからなる膜厚10nmの正孔輸送層を抵抗加熱蒸着により成膜した。さらに、正孔輸送層の成膜に続けて、この膜上に膜厚30nmで、ホスト化合物(表1に記載のホスト化合物No. Host 1;  $E_g^T(\text{Host})$ : 2.83eV;  $I_p$ : 5.65eV、 $E_g$ : 3.12eV; 下記に構造式を示す)とFIrpic ( $E_g^T(\text{Dopant})$ : 2.76eV; 下記に構造式を示す)を抵抗加熱により共蒸着成膜した。FIrpicの濃度は7.5質量%であった。このホスト化合物:FIrpic膜は、発光層として機能する。そして、発光層の成膜に続けて、この発光層上に所定の膜厚(30nm)のAlq(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体;  $E_g^T(\text{ETL})$ : 2.00eV;  $I_p$ : 5.70eV、 $E_g$ : 2.70eV)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このAlq膜は、電子輸送層として機能する。次いで、LiFを1Å/分の成膜速度で膜厚0.1nmの電子注入性電極(陰極)を形成した。このLiF層上に金属Alを蒸着させ、膜厚130nmの金属陰極を形成することによって有機EL素子を作製した。

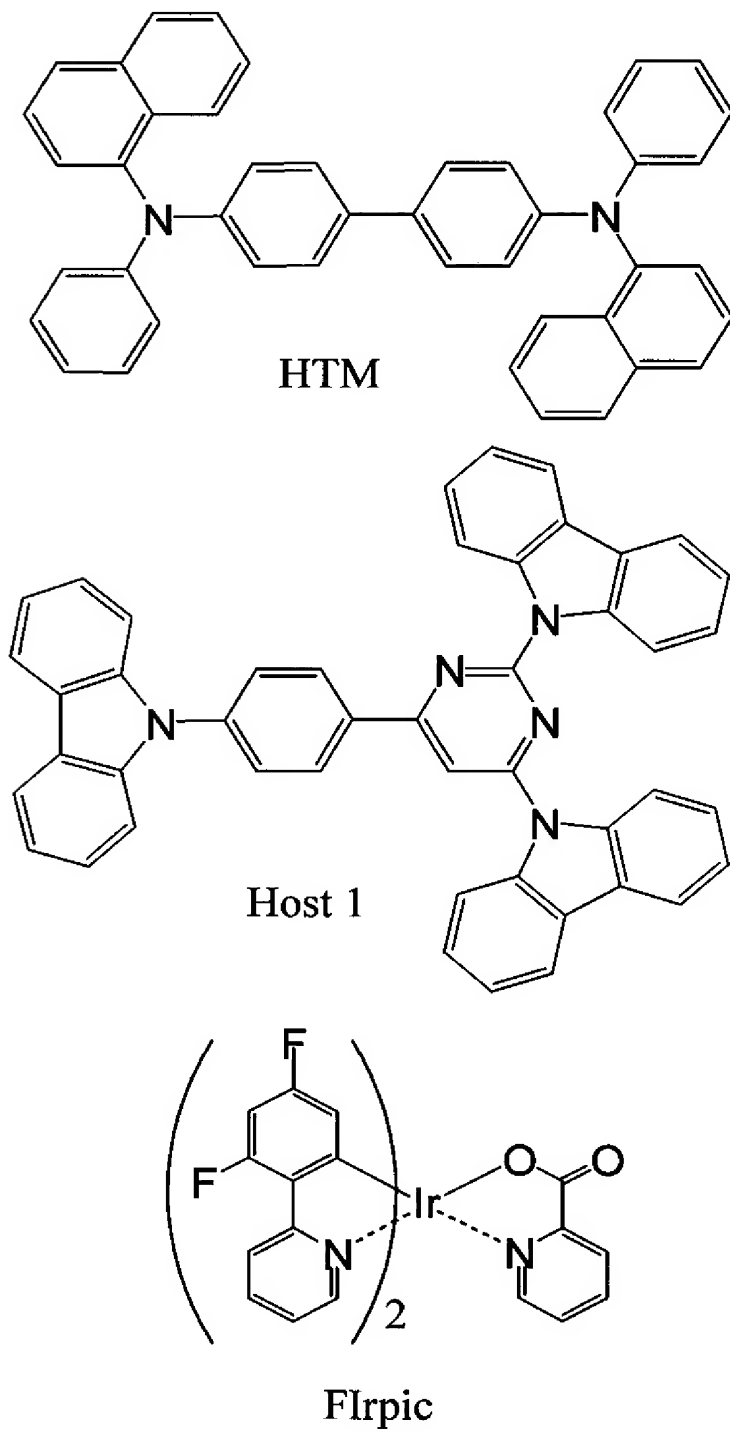
- [0057] なお、各材料のイオン化ポテンシャル値 $I_p$ は、大気中紫外線光電子分析装置AC-1(理研計器株式会社製)で測定した。各材料の光学エネルギーギャップ値 $E_g$ は、各材料のトルエン希薄溶液の吸収スペクトルの測定結果から求めた。各材料の電子親和力値 $A_f$ は、下記式によって求めた。

$$A_f = I_p - E_g$$

- [0058] 各材料の三重項エネルギーギャップ値 $E_g^T$ は、前記「光化学の世界」に記載の測定法に準じて測定した。具体的には、各有機材料を溶媒に溶解(試料10  $\mu\text{mol/L}$  EPA(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2 容積比))し、りん光測定用試料とした。りん光測定用試料を石英セルに入れ、77Kに冷却し、励起光を照射し、放射されるりん光を波長に対して測定し、得られたりん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、該波長値をエネルギー換算した値を三重項エネルギーギャップ値( $E_g^T$ )とした。なお、測定には市販の測定装置F-4500(日立社製)を用いた。
- [0059] 発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力 $A_f$ (発光層)と電子輸送層を形成する主たる材料の電子親和力 $A_f$ (電子輸送層)との差 $\Delta A_f$ は、下記式によって求めた。

$\Delta Af = Af(\text{電子輸送層}) - Af(\text{発光層})$

[0060] [化3]



[0061] (有機EL発光素子の評価)

上記実施例1で得られた有機EL発光素子について、輝度、電流密度、色度(CIE)

を、下記表1に示す所定の直流電圧を印加した条件で測定し、発光輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 時の電流効率(=(輝度)/(電流密度))を算出した。結果を下記表1に示す。

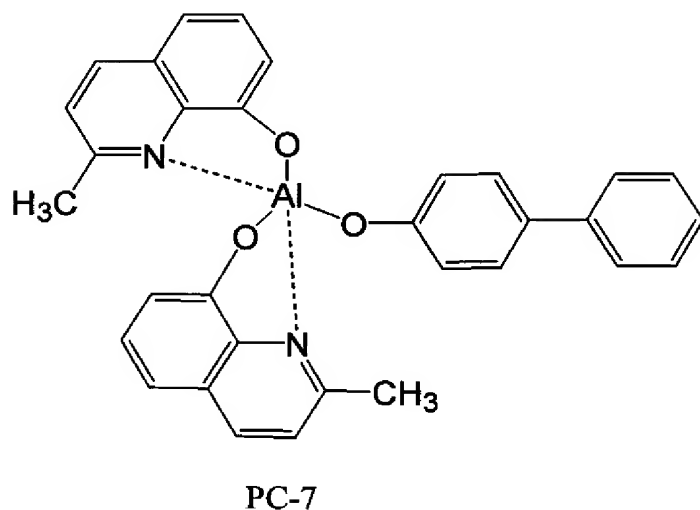
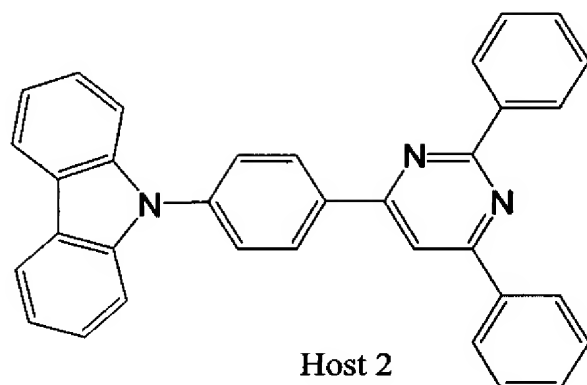
[0062] 実施例2及び比較例1

実施例2は、発光層のホスト化合物を、化合物Host 2(下記に構造式を示す)に変更した以外は、

比較例1は、電子輸層材料を、化合物PC-7(下記に構造式を示す)に変更した以外は、

それぞれ実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1と同様に有機EL素子の評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0063] [化4]



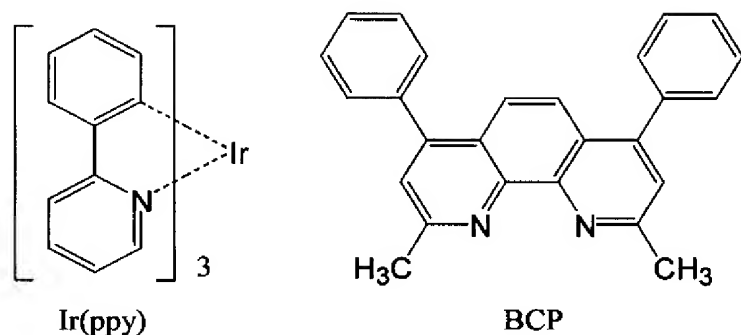
[0064] 実施例3及び比較例2

実施例3は、重金属有機錯体FIrpicを、Ir(ppy) ( $E_g^T$  (Dopant): 2.60eV; 下記に構造式を示す)に変更した以外は、

比較例2は、重金属有機錯体FIrpicを、Ir(ppy)に、発光層のホスト化合物を、Host 2に、電子輸層材料を、BCP(下記に構造式を示す)に変更した以外は、

それぞれ実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1と同様に有機EL素子の評価を行った。結果を下記表1に示す。

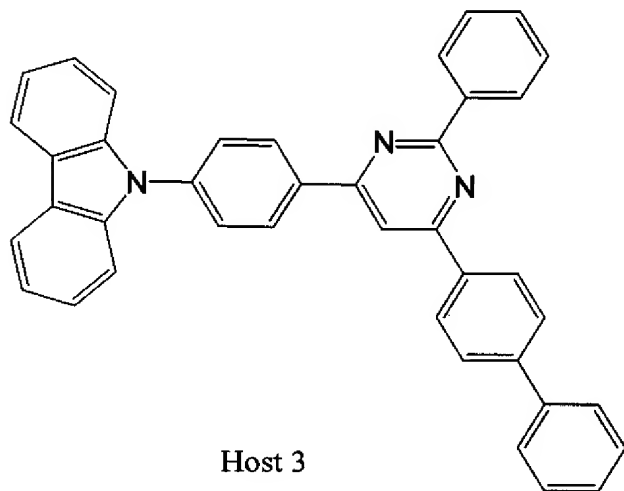
[0065] [化5]



[0066] 実施例4

発光層のホスト化合物を、化合物Host 3(下記に構造式を示す)に変更した以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1と同様に有機EL素子の評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0067] [化6]



[0068] 実施例5

上記実施例1記載の製造過程において、正孔注入層と正孔輸送層を成膜せず、基板上に直接、発光層を膜厚100nmで成膜した。さらに、この発光層の上に30nmのAlq(Eg<sup>T</sup>(ETL) < 2.7eV)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このAlq膜は、電子輸送層として機能する。この後、LiFを電子注入性電極(陰極)として成膜速度1Å/分で膜厚0.1nmで形成した。このLiF層上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚10nmで形成し、有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、実施例1と



同様に評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0069] 実施例6

上記実施例5において、ITO上にアモルファスSiC (p型半導体膜)を、プラズマCVD法にて成膜した。これは、無機正孔注入輸送層として機能する。 $H_2$ ガス10%希釈の $SiH_4$ 、 $CH_4$ 、500ppm希釈の $B_2H_4$ をマスコントローラーを通じてチャンバー内に満たし、圧力1Torrとした。この時ガス流量比は、 $B_2H_4 / (SiH_4 + CH_4)$ は0.31%であり、50W、13.56MHzの高周波を印加し、基板温度190℃で膜厚15nmに成膜した。この上に、実施例5と同様の工程で有機膜、LiF、Alを順次成膜し、有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0070] [表1]

|                     | 単位                       | 実施例 1        | 実施例 2        | 実施例 3          | 実施例 4          | 実施例 5        | 実施例 6        | 比較例 1        | 比較例 2          |
|---------------------|--------------------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| 発光層                 | ホスト化合物                   | Host 1       | Host 2       | Host 1         | Host 3         | Host 1       | Host 1       | Host 1       | Host 2         |
|                     | Eg <sup>T</sup> (Host)   | 2.83         | 2.82         | 2.83           | 2.72           | 2.83         | 2.83         | 2.83         | 2.82           |
|                     | イオン化ポテンシャル <sup>p</sup>  | 5.65         | 5.60         | 5.65           | 5.91           | 5.65         | 5.65         | 5.65         | 5.60           |
|                     | Eg(Host)                 | 3.12         | 3.25         | 3.12           | 3.25           | 3.12         | 3.12         | 3.12         | 3.25           |
|                     | 電子親和力 <sup>Af</sup>      | 2.53         | 2.35         | 2.53           | 2.36           | 2.53         | 2.53         | 2.53         | 2.35           |
|                     | ドーパント                    | Flrpic       | Flrpic       | Ir(ppv)        | Ir(ppv)        | Flrpic       | Flrpic       | Flrpic       | Ir(ppv)        |
| 電子輸送層               | Eg <sup>T</sup> (Dopant) | 2.76         | 2.76         | 2.60           | 2.60           | 2.76         | 2.76         | 2.76         | 2.60           |
|                     | 材料                       | Alq          | Alq          | Alq            | Alq            | Alq          | Alq          | PC-7         | BCP            |
|                     | Eg <sup>T</sup> (ETL)    | 2.00         | 2.00         | 2.00           | 2.00           | 2.00         | 2.00         | 2.20         | 2.60           |
|                     | イオン化ポテンシャル <sup>p</sup>  | 5.70         | 5.70         | 5.70           | 5.70           | 5.70         | 5.70         | 5.70         | 6.60           |
|                     | Eg(ETL)                  | 2.70         | 2.70         | 2.70           | 2.70           | 2.70         | 2.70         | 3.00         | 3.55           |
|                     | 電子親和力 <sup>Af</sup>      | 3.00         | 3.00         | 3.00           | 3.00           | 3.00         | 3.00         | 2.70         | 3.05           |
| 電子親和力の差 $\Delta Af$ |                          | 0.47         | 0.65         | 0.47           | 0.64           | 0.47         | 0.47         | 0.17         | 0.70           |
| 電圧                  |                          | 6.8          | 10.0         | 8.0            | 8.5            | 10.0         | 11.0         | 10.3         | 11.0           |
| 電流密度                |                          | 0.40         | 1.10         | 0.20           | 0.20           | 0.20         | 0.23         | 33.00        | 0.33           |
| CIE-色度 (x, y)       |                          | (0.21, 0.41) | (0.21, 0.41) | (0.315, 0.617) | (0.315, 0.617) | (0.21, 0.41) | (0.21, 0.41) | (0.21, 0.41) | (0.315, 0.617) |
| 電流効率                |                          | 17.2         | 10.1         | 50             | 50             | 50           | 45           | 0.3          | 30             |

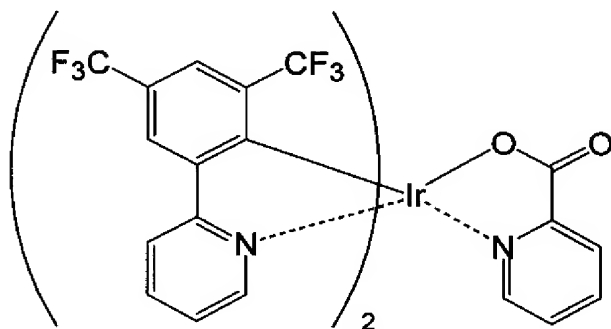
[0071] 表1において、同じ発光色を有する実施例1、2、5、6及び比較例1、並びに実施例3、4及び比較例2とをそれぞれ比較すると、電子親和力の差 $\Delta Af$ が、 $0.2 < \Delta Af \leq 0.65$ の範囲にある実施例1〜6では、電子親和力の差 $\Delta Af$ が上記範囲を逸脱している比較例1、2と比べて、電流効率が低いことがわかる。

本発明により、同じ発光色(表1中のCIE一色度(0.21, 0.41)は緑味青〜緑を示し;(0.315, 0.617)は黄色味緑を示す)で、従来の有機EL素子より高電流効率の有機EL素子を実現できたことがわかる。

[0072] 実施例7

実施例1において、FirpicのかわりにCFIrp(  $E_g^T$  (Dopant): 2.70eV; 下記に構造式を示す)を用いて素子を作製した。得られた有機EL素子について、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表2に示す。

[0073] [化7]



[0074] 実施例8

実施例7において、濃度を4質量%に変更して、素子を作製した。得られた有機EL素子について、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表2に示す。

[0075] [表2]

|                     |                        | 単位                 | 実施例 7        | 実施例 8        |
|---------------------|------------------------|--------------------|--------------|--------------|
| 発光層                 | ホスト化合物                 | —                  | Host 1       | Host 1       |
|                     | $E_g^T(\text{Host})$   | eV                 | 2.83         | 2.83         |
|                     | イオン化ポテンシャルIp           | eV                 | 5.65         | 5.65         |
|                     | $E_g(\text{Host})$     | eV                 | 3.12         | 3.12         |
|                     | 電子親和力Af                | eV                 | 2.53         | 2.53         |
|                     | ドーパント                  | —                  | CFIrpic      | CFIrpic      |
|                     | $E_g^T(\text{Dopant})$ | eV                 | 2.70         | 2.70         |
| 電子輸送層               | 材料                     | —                  | Alq          | Alq          |
|                     | $E_g^T(\text{ETL})$    | eV                 | 2.00         | 2.00         |
|                     | イオン化ポテンシャルIp           | eV                 | 5.70         | 5.70         |
|                     | $E_g(\text{ETL})$      | eV                 | 2.70         | 2.70         |
|                     | 電子親和力Af                | eV                 | 3.00         | 3.00         |
| 電子親和力の差 $\Delta Af$ |                        | eV                 | 0.47         | 0.47         |
| 電圧                  |                        | V                  | 7.5          | 7.0          |
| 電流密度                |                        | mA/cm <sup>2</sup> | 0.40         | 0.50         |
| CIE-色度 (x, y)       |                        | —                  | (0.21, 0.45) | (0.20, 0.38) |
| 電流効率                |                        | cd/A               | 25           | 20           |

[0076] また、実施例1と実施例8の発光スペクトルを図2、3にそれぞれ示す。この比較より、明らかに実施例8では実施例1より短波長側の発光が測定されており、ドーパント以外の発光成分があるといえる。

#### 産業上の利用可能性

[0077] 本発明の有機EL素子は、電流効率が高いため、情報表示機器、軍載表示機器、照明等に好適に用いることができる。

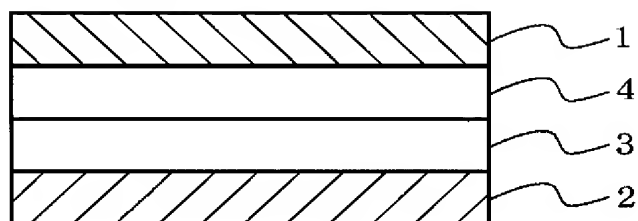
[0078] 本発明の有機EL素子は、電流効率が高いため、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として好適に用いることができる。

## 請求の範囲

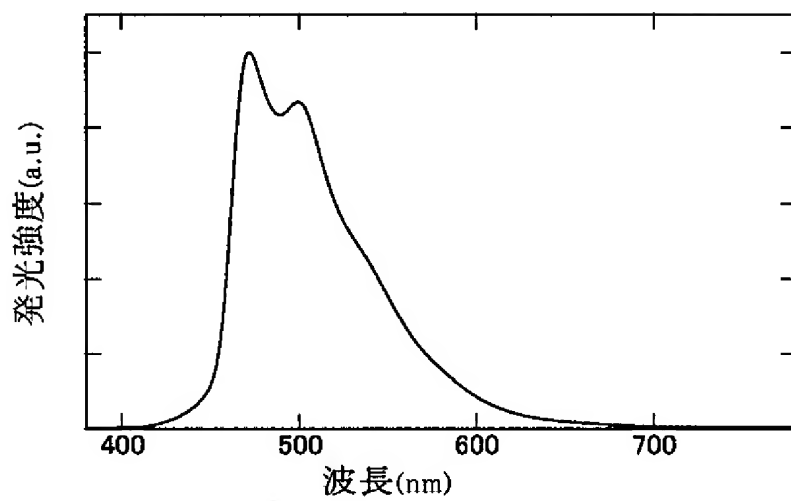
- [1] 陰極と陽極との間に、少なくとも重金属を中心金属とする有機金属錯体を含有する発光層と、電子輸送層とが積層された構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
- 該発光層を形成する主たる有機材料の電子親和力と電子輸送層を形成する主たる材料の電子親和力との差 ( $\Delta Af$ ) が
- $$0.2\text{eV} < \Delta Af \leq 0.65\text{eV}$$
- の関係式を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ ( $E_g^T(\text{Dopant})$ ) より長波長成分のエレクトロルミネッセンス発光を放射することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ ( $E_g^T(\text{Dopant})$ ) 相当波長より長波長成分のエレクトロルミネッセンス発光が、素子からのエレクトロルミネッセンス発光の主成分であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記発光層を形成する主たる有機材料が電子輸送能を有することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記発光層を形成する主たる有機材料の三重項エネルギーギャップ値 ( $E_g^T(\text{Host})$ ) が、 $2.52\text{eV}$  以上であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ値 ( $E_g^T(\text{Dopant})$ ) が、電子輸送層を形成する主たる材料の三重項エネルギーギャップ値 ( $E_g^T(\text{ETL})$ ) 以上であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記発光層を形成する主たる有機材料の三重項エネルギーギャップ ( $E_g^T(\text{Host})$ ) が、重金属を中心金属とする有機金属錯体の三重項エネルギーギャップ ( $E_g^T(\text{Dopant})$ ) 以上であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

1/1

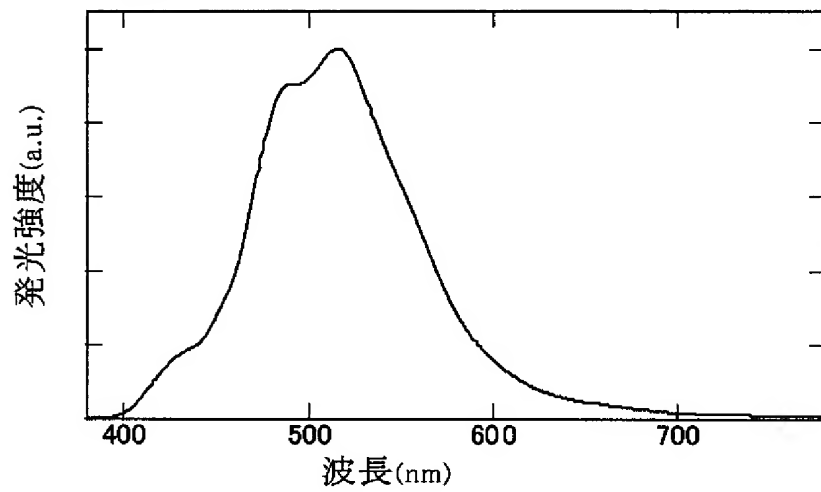
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | Toray Research Center Inc., "Yuki EL Display no Honkaku Jitsuyoka Saizensen", Dai 1 Satsu, 15 June, 2002 (15.06.02), pages 262 to 265         | 1-7                   |
| A         | JP 2000-164359 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Par. No. [0026] (Family: none)                                         | 1                     |
| A         | JP 2003-347064 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Par. Nos. [0006] to [0007], [0025] to [0026] (Family: none) | 1                     |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 April, 2005 (14.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | Hideyuki MURATA, "Dai 6 Sho Host-Guest-Kei Hakkoso ni yoru Soshi no Kokoritsuka, Yuki EL Zairyo to Display", Dai 2 Satsu, 20 April, 2001 (20.04.01), page 99 | 1-7                   |
| A         | JP 2002-203683 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.),<br>19 July, 2002 (19.07.02),<br>Par. Nos. [0008], [0049]<br>& EP 1202608 A2   | 1,3-5,7               |
| A         | JP 2003-317966 A (Canon Inc.),<br>07 November, 2003 (07.11.03),<br>Full text<br>(Family: none)                                                               | 2,3-5,7               |
| A         | JP 2002-100476 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>05 April, 2002 (05.04.02),<br>Par. Nos. [0006] to [0013], [0164] to [0209]<br>(Family: none)                | 2,3,5-7               |
| A         | JP 2003-288988 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>10 October, 2003 (10.10.03),<br>Par. Nos. [0057] to [0095]<br>(Family: none)                 | 1-7                   |



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, 33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST ファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                       | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | 株式会社東レリサーチセンター, 有機ELディスプレイの本格実<br>用化最前線, 第1刷, 2002. 06. 15, p 262-p 265 | 1-7              |
| A               | JP 2000-164359 A (出光興産株式会社) 2000. 0<br>6. 16, 段落0026 ファミリーなし            | 1                |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 2005

国際調査報告の発送日

10. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹村 真一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

3494

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                       | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | JP 2003-347064 A (松下電工株式会社) 2003.12.05, 段落番号0006-段落番号0007、段落番号0025-段落番号0026 ファミリーなし     | 1                |
| A               | 村田英幸, 第6章 ホスト-ゲスト系発光層による素子の高効率化, 有機EL材料とディスプレイ, 第2刷, 2001.04.20, p 99                   | 1-7              |
| A               | JP 2002-203683 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.07.19, 段落番号0008、段落番号0049 & EP 1202608 A2            | 1, 3-5, 7        |
| A               | JP 2003-317966 A (キヤノン株式会社) 2003.11.07, 全文 ファミリーなし                                      | 2, 3, 5-7        |
| A               | JP 2002-100476 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.04.05, 段落番号0006-段落番号0013、段落番号0164-段落番号0209 ファミリーなし | 2, 3, 5-7        |
| A               | JP 2003-288988 A (松下電器産業株式会社) 2003.10.10, 段落番号0057-段落番号0095 ファミリーなし                     | 1-7              |